

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103973

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/16
 C08K 5/01
 C08K 5/51
 //(C08L101/16
 C08L 61:04)

(21)Application number : 11-211757

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.07.1999

(72)Inventor : MATSUMOTO HIDEKI
 SHIKAMATA AKINORI
 YAMAUCHI KOJI

(30)Priority

Priority number : 10214987 Priority date : 30.07.1998 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDING PRODUCT COMPRISING THE SAME

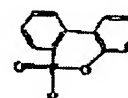
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing high flame retardance, developing excellent mechanical characteristics, impact resistance, fluidity, or the like, by mixing a thermoplastic resin with a specific phosphorus compound.

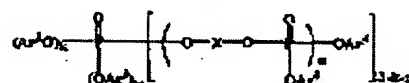
SOLUTION: This composition comprises (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (preferably a polystyrene-based resin, a polyester resin, a polybutylene terephthalate, or the like), (B) 5-40 pts.wt. of a phosphorus compound of formula I (R1 and R2 are each an alkyl, an aryl, an alkoxy, an aryloxy or R1 and R2 mutually form a ring) (preferably a phosphorus compound of formula II) and (C) 1-30 pts.wt. of a phenol-based resin. Preferably, the composition is further mixed with 1-30 pts.wt. of a fluororesin. More preferably, the composition is further mixed with 1-30 pts.wt. of an aromatic phosphate of formula III [X is a group of formula IV (R1 to R4 are each H or a 1-5C alkyl) or the like; Ar1 to Ar4 are each phenyl or the like; (k) and (m) are each 0-2 and k+n is 0-2].



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

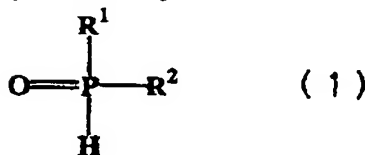
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (s)]

[Claim 1] (A) The flame-retardant-resin constituent which makes it come to the thermoplastics 100 weight section to contain the phosphorus compound 5 - 40 weight sections which are expressed with the (B) following general formula (1), and (C) phenol system resin 1 - 30 weight sections.

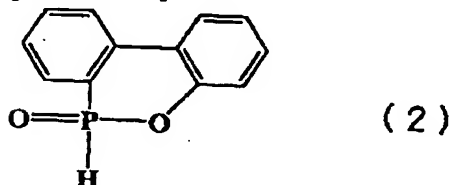
[Formula 1]



(R1 and R2 are the congener or the radicals of a different kind which were chosen from the alkyl group, the aryl group, the alkoxy group, and the ant ROKISHI radical, and R1 and R2 may form the ring mutually.)

[Claim 2] (B) The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 whose phosphorus compound is the following general formula (2).

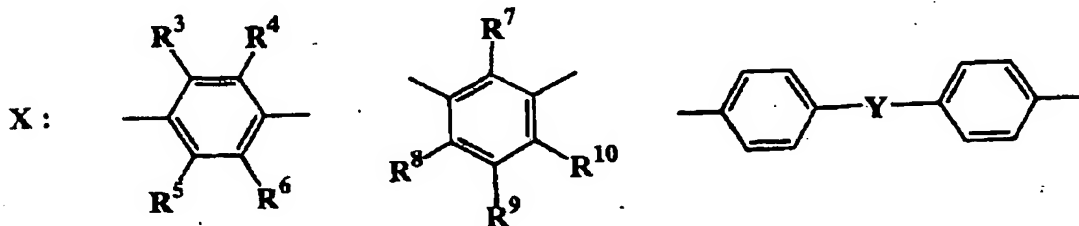
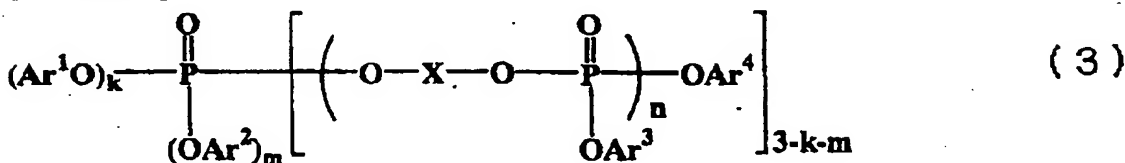
[Formula 2]



[Claim 3] (A) The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 or 2 which comes to blend (D) fluorine system resin 0.01 - 3 weight sections further to the thermoplastics 100 weight section.

[Claim 4] (A) claims 1-3 which come further to blend the aromatic series phosphate 1 expressed with the (E) following general formula (3) - 30 weight sections to the thermoplastics 100 weight section — a flame-retardant-resin constituent given in either.

[Formula 3]

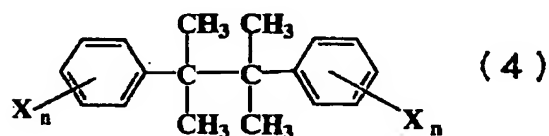


(R3-R10 express the same, or the hydrogen atom which is different from each other or the alkyl group of carbon numbers 1-5 among the above-mentioned formula.) Moreover, Ar1, Ar2, Ar3, and Ar4 express the same or the phenyl group permuted by the organic residue which does not contain the phenyl group or halogen which

is different from each other. Moreover, Y expresses direct coupling, O, S, SO₂, C (CH₃)₂ and CH₂, and CHPh, and Ph expresses a phenyl group. Moreover, n is zero or more integers. Moreover, k and m are or more 0 two or less integers, respectively, and k+m is or more 0 two or less integer.

[Claim 5] (A) claims 1-4 which come further to blend the radical generating agent 0.01 expressed with the (F) following general formula (4) - 2 weight sections to the thermoplastics 100 weight section — a flame-retardant-resin constituent given in either.

[Formula 4]



(X expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkoxy group, a carboxyl group, hydroxyl, the amino group, a nitrile group, a nitro group, and an epoxy group.) Moreover, n is the integer of 1-5.

[Claim 6] (A) claims 1-5 whose thermoplastics is polystyrene system resin — a flame-retardant-resin constituent given in either.

[Claim 7] (A) claims 1-5 whose thermoplastics is polyester — a flame-retardant-resin constituent given in either.

[Claim 8] (A) claims 1-5 whose thermoplastics is polybutylene terephthalate — a flame-retardant-resin constituent given in either.

[Claim 9] (A) claims 1-5 whose thermoplastics is a polyamide — a flame-retardant-resin constituent given in either.

[Claim 10] claims 1-9 — the mold goods which become either from the flame-retardant-resin constituent of a publication.

[Claim 11] Mold goods according to claim 10 which are housing and those components of the electrical and electric equipment and electronic parts, autoparts, a machine mechanism element, OA equipment, or a household-electric-appliances device.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thermoplastics constituent excellent in fire retardancy, without spoiling the mechanical property (shock resistance, rigidity, thermal resistance) of thermoplastics original.

[0002]

[Description of the Prior Art] Plastics are used by the outstanding mechanical property and fabricating-operation nature, and electric insulation in extensive fields including each part articles, such as a home electrical machinery and apparatus, OA equipment, and an automobile. However, the great portion of plastics are flammabilities, and various techniques have been proposed to flameproofing on the problem of safety.

[0003] Generally, the approach of blending and carrying out flameproofing of a halogen system flame retarder and antimony oxide, such as a bromine compound with high flameproofing effectiveness, to resin is adopted. However, this approach has troubles, like there is much volume of smoke outbreak in the case of combustion.

[0004] Then, in order to conquer the fault of these halogen system flame retarders in recent years, flame retardant resin which does not contain a halogen at all came to be desired strongly.

[0005] As an approach of carrying out flameproofing of the thermoplastics, without using chlorine and a bromine system flame retarder, the approach (JP,5-140412,A) of blending a polyhydroxy compound and silane coupling agents, such as polyphosphoric acid ammonium and pentaerythritol, with rubber consolidation polystyrene system resin, the approach (JP,6-340815,A) of blending melamine coat polyphosphoric acid ammonium and a specific nitrogen-containing organic compound with thermoplastics, the approach (JP,7-53879,A) of blending a small amount of phenol resin and flame retarder with thermoplastics, etc. are proposed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Fire retardancy with a sufficient constituent given in JP,5-140412,A was not acquired, but the metal mold contamination at the time of shaping and mold goods had further the trouble that stickiness by moisture absorption occurred, by lowering of a mechanical characteristic, or polyhydric-alcohol compound activity. Moreover, the constituent JP,6-340815,A and given in JP,7-53879,A had the trouble that sufficient fire retardancy was not acquired, in styrene resin.

[0007] It aims at offering the resin constituent which is excellent in a mechanical characteristic, thermal resistance, and a fluidity at the same time this invention solves this trouble and it gives advanced fire retardancy to thermoplastics.

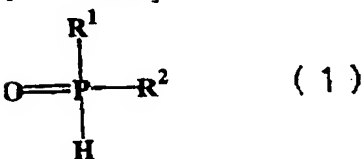
[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention finds out being able to give fire retardancy specifically to thermoplastics by [specific] carrying out phosphorus compound combination, and excelling in a mechanical characteristic, shock resistance, and thermal resistance, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0009] Namely, this invention, "it is the flame-retardant-resin constituent which makes it come to contain the phosphorus compound 5 - 30 weight sections which are expressed with the (B) following general formula (1), and (C) phenol system resin 1 - 30 weight sections to the (A) thermoplastics 100 weight section.

[0010]

[Formula 5]



(R1 and R2 are the congener or the radicals of a different kind which were chosen from the alkyl group, the aryl group, the alkoxy group, and the anti-ROKISHI radical, and R1 and R2 may form the ring mutually.) It is " .

[0011] [Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention is explained concretely below.

[0012] The thermoplastics (A) of this invention is the synthetic resin which shows a fluidity when it heats, and can carry out a fabricating operation using this.

[0013] As this example, for example Polystyrene resin, styrene/acrylonitrile copolymer, Polystyrene system resin, such as acrylonitrile /butadiene /styrene copolymer (ABS plastics), Polyester resin, liquid crystal polyester resin, polycarbonate resin, Polyamide resin, polyphenylene oxide resin, denaturation polyphenylene oxide resin, Polyphenylene sulfide resin, polyoxymethylene resin, phenoxy resin, Polyolefine system resin, such as polypropylene resin and polyethylene, ethylene /propylene resin, Ethylene /1-butene resin, ethylene /propylene /nonconjugated diene resin, Ethylene /ethyl-acrylate resin, ethylene /glycidyl methacrylate resin object, Ethylene /vinyl acetate /glycidyl methacrylate resin, ethylene /vinyl acetate /glycidyl methacrylate resin, Although elastomers, such as ethylene /propylene-g-maleic-anhydride resin, a polyester polyether elastomer, and a polyester polyester elastomer, or two or more sorts of mixture of these thermoplastics are mentioned Polystyrene system resin, such as polystyrene resin, styrene/acrylonitrile copolymer, and acrylonitrile /butadiene /styrene copolymer (ABS plastics), Denaturation polyphenylene oxide resin, polyester resin, polyamide resin, One sort or two sorts or more of mixture chosen from polycarbonate resin, phenoxy resin, and polyphenylene sulfide resin desirable still more preferably Polystyrene resin, styrene/acrylonitrile copolymer, acrylonitrile /butadiene /styrene copolymer (ABS plastics), They are one sort or two sorts or more of mixture chosen from polystyrene system resin, such as denaturation polyphenylene oxide resin, polyester resin, polyamide resin, polycarbonate resin, and phenoxy resin.

[0014] As polyester resin, among the above-mentioned thermoplastics (A) Dicarboxylic acid, the polycondensation object of a glycol, the ring-opening-polymerization object of annular lactone, the polycondensation object of hydroxycarboxylic acid, the polycondensation object of a dibasic acid and a glycol, etc. are mentioned substantially. Specifically Polyethylene terephthalate resin, polypropylene terephthalate resin, Polybutylene terephthalate resin, polyethylenenaphthalate resin, The others which are polybutylene naphthalate resin, polycyclohexane-dimethylene-terephthalate resin and polyethylene -1, 2-screw (phenoxy) ethane -4, 4'-dicarboxy rate resin, etc., The others which are polyethylene -1, 2-screw (phenoxy) ethane -4, 4'-dicarboxy rate resin, etc., Polyethylene isophthalate /terephthalate resin, polybutylene terephthalate /isophthalate resin, Copolymers and mixture, such as polybutylene terephthalate /Deccan dicarboxy rate resin, and polycyclohexane dimethylene terephthalate /isophthalate resin, can be mentioned. As suitable polyester resin especially for this invention, polyethylene terephthalate resin, polypropylene terephthalate resin, polybutylene terephthalate resin, and polyethylenenaphthalate resin can be mentioned, and it is polybutylene terephthalate (PBT) resin more preferably.

[0015] although the intrinsic viscosity usually measured at 25 degrees using the mixed solvent of a phenol /tetrachloroethane 1:1 although especially the limit did not have the molecular weight of such polyester resin can use 0.1-3.0 — desirable — 0.25-2.50 — it is 0.40-2.25 especially preferably.

[0016] As polyamide resin, among the above-mentioned thermoplastics (A) For example, the ring-opening-polymerization object of an annular lactam, the polycondensation object of an amino carboxylic acid, The polycondensation object of a dibasic acid and diamine etc. is mentioned. Specifically Aliphatic series polyamides, such as nylon 6, Nylon 66, Nylon 46, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, and Nylon 12, Pori (meta-xylene adipamide) (it abbreviates to Following MXD and 6), Pori (hexamethylphthalamide) (it abbreviates to 6T below), Aliphatic series-aromatic polyamide, such as Pori (hexamethylene isophthalamide) (it abbreviates to 6I below) and Pori (tetramethylenisophthalamide) (it abbreviates to 4I below), and such copolymers and mixture can be mentioned. As a suitable polyamide especially for this invention, nylon 6, Nylon 66, and nylon 6/66 copolymer and Nylon 66 /6T copolymer can be mentioned.

[0017] although the relative viscosity usually measured at the inside of 98% sulfuric acid, 1% of concentration, and 25 degrees although especially a limit does not have the molecular weight of such polyamide resin can use 0.7-4.5 — desirable — 2.0-4.0 — it is 2.0-3.5 especially preferably.

[0018] As polystyrene system resin, the polymer blend object (denaturation polyphenylene oxide resin) of polystyrene, styrene /acrylonitrile copolymer, rubber denaturation styrene resin, rubber denaturation styrene resin, and polyphenylene oxide etc. is mentioned among the above-mentioned thermoplastics (A).

[0019] Rubber denaturation styrene resin means the graft polymer which a rubber-like polymer comes to distribute in the shape of a particle here into the matrix which consists of a vinyl aromatic series system polymer, the vinyl monomer in which this and copolymerization are possible is added an aromatic series vinyl

monomer and if needed to the bottom of existence of a rubber-like polymer, and monomer mixture is obtained a well-known bulk polymerization, a mass suspension polymerization, solution polymerization, or by carrying out an emulsion polymerization.

[0020] As such rubber denaturation styrene resin, high impact polystyrene, ABS plastics, AAS resin (acrylonitrile-acrylic rubber-styrene copolymer), AES resin (acrylonitrile-ethylene propylene rubber-styrene copolymer), etc. are mentioned, for example.

[0021] What took the structure in which the polymer (**) which contains a styrene monomer as such rubber denaturation styrene resin carried out the graft to the gum polymer, and the polymer (**) containing a styrene monomer contain ** which took the structure which carried out the non-graft to the gum polymer.

[0022] What consists of 0 - 95 % of the weight of vinyl system (**) polymers specifically obtained by the gum polymer 5 - 80 weight sections by carrying out the polymerization of the monomer or monomer mixture which contains 5 - 100 % of the weight of graft (**) polymers and the aromatic series vinyl system monomer which are obtained by carrying out the graft polymerization of the monomer or the monomer mixture 95 - 20 weight sections which contain an aromatic series vinyl system monomer 20% of the weight or more (A1) 20% of the weight or more (A2) is suitable.

[0023] As the above-mentioned gum polymer, glass transition temperature is suitable for a thing 0 degree C or less, and diene system rubber is used preferably. Specifically, an acrylic rubber [such as diene system rubber, such as polybutadiene a styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, a block copolymer of a styrene-butadiene, and a butyl acrylate-butadiene copolymer, and polyacrylic acid butyl,], polyisoprene, and ethylene-propylene-diene system ternary polymerization object etc. is mentioned. Polybutadiene or a butadiene copolymer is desirable especially.

[0024] Especially although especially the rubber particle diameter of a gum polymer is not restricted, that [its] 0.15-0.6 micrometers of whose weighted mean particle diameter of a rubber particle are 0.2-0.55 micrometers excels in shock resistance and is desirable. Especially, the thing of 90:10-60:40 has [that the falling weight impact of shock resistance and light-gage mold goods is excellent, and] a desirable weight ratio (0.20-0.25 micrometers and 0.50-0.65 micrometers).

[0025] In addition, the average weight particle diameter of a rubber particle can be measured by the sodium alginate method (it asks for the particle diameter of 50% of accumulation weight fractions using the polybutadiene particle diameter cream-ized with the concentration of sodium alginate differing from the cream-ized accumulation weight fraction of a weight rate and sodium alginate concentration) given in "Rubber Age Vol.88p.484 - 490(1960) by E.Schmidt and P.H.Biddison."

[0026] Especially styrene is desirable although styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, o-ethyl styrene, p-t-butyl styrene, etc. are mentioned as an aromatic series vinyl system monomer.

[0027] As monomers other than an aromatic series vinyl system monomer, it is the object of much more shock-proof improvement, and a vinylcyanide system monomer is the object of improvement in toughness and a color tone, and an acrylic ester (meta) system monomer is used preferably. Especially acrylonitrile is desirable although acrylonitrile, a methacrylonitrile, ethacrylonitrile, etc. are mentioned as a vinylcyanide system monomer. (Meta) Although the esterification object by the methyl of an acrylic acid and a methacrylic acid, ethyl, propyl, n-butyl, and i-butyl etc. is mentioned as an acrylic ester system monomer, especially a methyl methacrylate is desirable.

[0028] Moreover, maleimide system monomers, such as other vinyl system monomers, for example, maleimide, N-methyl maleimide, and N-phenyl maleimide, etc. can also be used if needed.

[0029] (A1) 20 % of the weight or more of the shock-proof viewpoint of a resin constituent to aromatic series vinyl system monomers of the monomer or monomer mixture used in a graft (**) polymer is desirable, and it is 50 % of the weight or more more preferably. When mixing a vinylcyanide system monomer, 50 more or less % of the weight is preferably used 60 or less % of the weight from a viewpoint of the fabricating-operation nature of a resin constituent. Moreover (meta), when mixing an acrylic ester system monomer, from a viewpoint of toughness and pair impact nature, 80 or less % of the weight is desirable, and 75 more or less % of the weight is used preferably. 95 - 20 % of the weight is desirable still more desirable, and total of the loadings of a monomer and the aromatic series vinyl system monomer in monomer mixture, a vinylcyanide system monomer, and (meta) an acrylic ester system monomer is 90 - 30 % of the weight.

[0030] (A1) More than the gum polymer 5 weight section is desirable among [from a viewpoint of the shock resistance / rate / of the gum polymer at the time of obtaining a graft (**) polymer, and monomer mixture / of a resin constituent / all] the graft copolymer 100 weight section, the viewpoint of the shock resistance of more than 10 weight sections and a resin constituent and the appearance of mold goods to below 80 weight sections are desirable, and below 70 weight sections are used more preferably. Moreover, a monomer or monomer mixture is more than 30 weight sections preferably below 90 weight sections and more than 20 weight sections

below 95 weight sections.

[0031] (A1) A graft (**) polymer can be obtained by the well-known polymerization method. For example, it can obtain by the approach of supplying and carrying out the emulsion polymerization of the solution of a radical generating agent which dissolved in the mixture and the emulsifier of a monomer and a chain transfer agent to a polymerization container continuously under existence of a gum polymer latex etc.

[0032] (A1) A graft (**) polymer contains the copolymer which has not carried out a graft besides the ingredient which took the structure in which a monomer or monomer mixture carried out the graft to the gum polymer. Although especially the rate of a graft of a graft (**) polymer does not have a limit, in order to obtain the resin constituent which shock resistance and gloss are balanced and is excellent, 25 - 50 % of the weight is especially desirable 20 to 80% of the weight. here — the rate of a graft — a degree type — it is computed by the rate (%) of graft = $\frac{\text{amount of vinyl system copolymers which carried out graft polymerization to the gum polymer}}{\text{rubber content of graft copolymer}} \times 100$.

[0033] Especially although not restricted especially as a property of the polymer (**) which has not carried out a graft, since the shock-proof resin constituent with which the limiting viscosity [eta] (it measures at 30 degrees C) of methyl-ethyl-ketone extractives was excellent in the range of 0.25 - 0.5 dl/g 0.25 to 0.6 dl/g is obtained, it is used preferably.

[0034] (A2) It is the copolymer which makes an aromatic series vinyl system monomer indispensable as a vinyl system (**) polymer. Especially styrene is desirable although styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, t-butyl styrene, vinyltoluene, o-ethyl styrene, etc. are mentioned as an aromatic series vinyl system monomer. These can use one sort or two sorts or more.

[0035] As monomers other than an aromatic series vinyl system monomer, it is the object of much more shock-proof improvement, and a vinylcyanide system monomer is used preferably. An acrylic ester (meta) system monomer is preferably used for the object of improvement in toughness and a color tone. Especially acrylonitrile is desirable although acrylonitrile, a methacrylonitrile, ethacrylonitrile, etc. are mentioned as a vinylcyanide system monomer. (Meta) Although the esterification object by the methyl of an acrylic acid and a methacrylic acid, ethyl, propyl, n-butyl, and i-butyl etc. is mentioned as an acrylic ester system monomer, especially a methyl methacrylate is desirable.

[0036] Moreover, it is ***** to use maleimide system monomers, such as maleimide, N-methyl maleimide, and N-phenyl maleimide, as other vinyl system monomers in which these and copolymerization are possible if needed.

[0037] (A2) From a shock-proof viewpoint of a resin constituent, the rate of the aromatic series vinyl system monomer which is the constituent of a vinyl system (**) polymer has 20 desirable % of the weight or more to all monomers, and is 50 % of the weight or more more preferably. When mixing a vinylcyanide system monomer, 60 or less % of the weight is 50 or less % of the weight desirable still more preferably from shock resistance and a fluid viewpoint. Moreover (meta), when mixing an acrylic ester system monomer, from toughness and a shock-proof viewpoint, 80 or less % of the weight is desirable, and 75 more or less % of the weight is used preferably. Moreover, when mixing other vinyl system monomers in which these and copolymerization are possible, 60 or less % of the weight is desirable, and 50 more or less % of the weight is desirable.

[0038] although there is no limit in the property of a vinyl system (**) polymer — limiting viscosity [eta] (a methyl-ethyl-ketone solvent, 30-degree-C measurement) — 0.4 - 0.65 dl/g — especially — the thing of the range of 0.45 - 0.55 dl/g — moreover, the resin constituent of an N.N-dimethylformamide solvent, the shock resistance in which the thing of the range of 0.45 - 0.7 dl/g was excellent 0.35 to 0.85 dl/g especially when 30 degrees C was measured, and fabricating-operation nature is obtained, and it is desirable.

[0039] Especially the manufacturing method of a vinyl system (**) polymer does not have a limit, and can use the usual approaches, such as a bulk-polymerization method, a suspension-polymerization method, an emulsion-polymerization method, a massive-suspension-polymerization method, and a solution-bulk-polymerization method.

[0040] Moreover, in this invention, the denaturation vinyl system polymer (it is hereafter called a denaturation vinyl system polymer for short.) which contains at least a kind of functional group chosen from a carboxyl group, hydroxyl, an epoxy group, the amino group, and an oxazoline radical if needed can also be used. It is the polymer which contains at least a kind of functional group which has a polymerization or the structure acquired by copolymerizing, and was chosen from a carboxyl group, hydroxyl, an epoxy group, the amino group, and an oxazoline radical into the molecule as a denaturation vinyl system polymer in a kind or two sorts or more of vinyl system monomers. Although not restricted about the content of the compound containing these functional groups, 0.01 - 20% of the weight per denaturation vinyl system polymer 100 weight section of the range is especially desirable.

[0041] Although there is no approach of introducing a carboxyl group into a denaturation vinyl system polymer,

especially a limit An acrylic acid, A methacrylic acid, a maleic acid, maleic-acid monoethyl ester, a maleic anhydride, How to copolymerize the vinyl system monomer which has a carboxyl group or anhydrous carboxyl groups, such as a phthalic acid and an itaconic acid, with a predetermined vinyl system monomer, The polymerization generating agent which has carboxyl groups, such as gamma, gamma'-azobis (gamma-cyano BAREIN acid), alpha, an alpha'-azobis (alpha-cyano ethyl)-p-benzoic acid, and a peroxidation Succin acid, and/or thioglycolic acid, The polymerization-degree modifier which has carboxyl groups, such as alpha-mercaptopropionic acid, beta-mercaptopropionic acid, an alpha-mercapto-isobutyric acid and 2 and 3, or 4-mercaptobenzoic acid, is used. An acrylic ester (meta) system monomer and aromatic series vinyl system monomers, such as the approach of carrying out the polymerization (**) of the predetermined vinyl system monomer and a methyl methacrylate, and a methyl acrylate, The approach of saponifying a copolymer with a vinylcyanide system monomer with alkali if needed etc. can be used.

[0042] Although there is especially no limit also about the approach of introducing hydroxyl, for example Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, acrylic-acid 3-hydroxypropyl, Methacrylic-acid 3-hydroxypropyl, acrylic acids 2, 3, 4, and 5, 6-pentahydroxy hexyl, Methacrylic acids 2, 3, 4, and 5, 6-pentahydroxy hexyl, acrylic acids 2, 3, and 4, 5-tetra-hydroxy pentyl, Methacrylic acids 2, 3, and 4, 5-tetra-hydroxy pentyl, a 3-hydroxy-1-propene, A 4-hydroxy-1-butene, a cis-4-hydroxy-2-butene, A transformer-4-hydroxy-2-butene, a 3-hydroxy-2-methyl-1-propene, It is ***** to use the approach of copolymerizing the vinyl system monomer which has hydroxyls, such as a cis-5-hydroxy-2-pentene, a transformer-5-hydroxy-2-pentene, and a 4-dihydroxy-2-butene, with a predetermined vinyl system monomer etc.

[0043] It is ***** to use the approach of copolymerizing the vinyl system monomer which has epoxy groups, such as metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl ethacrylate, itaconic-acid glycidyl, allyl glycidyl ether, styrene-p-glycidyl ether, and p-glycidyl styrene, for example with a predetermined vinyl system monomer etc., although there is especially no limit also about the approach of introducing an epoxy group.

[0044] Although there is especially no limit also about the approach of introducing the amino group, for example Acrylamide, Methacrylamide, N-methylacrylamide, butoxy methylacrylamide, N-propyl methacrylamide, acrylic-acid aminoethyl, acrylic-acid propyl aminoethyl, Dimethylaminoethyl methacrylate, methacrylic-acid ethylaminopropyl, Methacrylic-acid phenyl aminoethyl, methacrylic-acid cyclohexylamino ethyl, N-vinyl diethylamine, N-acetyl vinyl amine, allylamine, It is ***** to use the approach of copolymerizing amino groups, such as meta-allylamine, N-methyl allylamine, and p-amino styrene, and the vinyl system monomer which has the derivative with a predetermined vinyl system monomer etc.

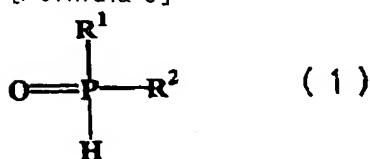
[0045] Moreover, it is ***** to use the approach of copolymerizing the vinyl system monomer which has oxazoline radicals, such as 2-isopropenyl-oxazoline, 2-vinyl-oxazoline, 2-acrolyl-oxazoline, and 2-styryl-oxazoline, for example with a predetermined vinyl system monomer etc., although there is especially no limit also about the approach of introducing an oxazoline radical.

[0046] although there is no limit in the property of a denaturation vinyl system polymer — limiting viscosity [eta] (a methyl-ethyl-ketone solvent, 30-degree-C measurement) — 0.2 - 0.65 dl/g — especially — the thing of the range of 0.35 - 0.6 dl/g — moreover, the resin constituent of an N.N-dimethylformamide solvent, the fire retardancy in which the thing of the range of 0.4 - 0.75 dl/g was excellent 0.3 to 0.9 dl/g especially when 30 degrees C was measured, shock resistance, and fabricating-operation nature is obtained, and it is desirable.

[0047] (B) phosphorus compound of this invention has P-H association in a molecule, and is expressed with the following general formula (1).

[0048]

[Formula 6]



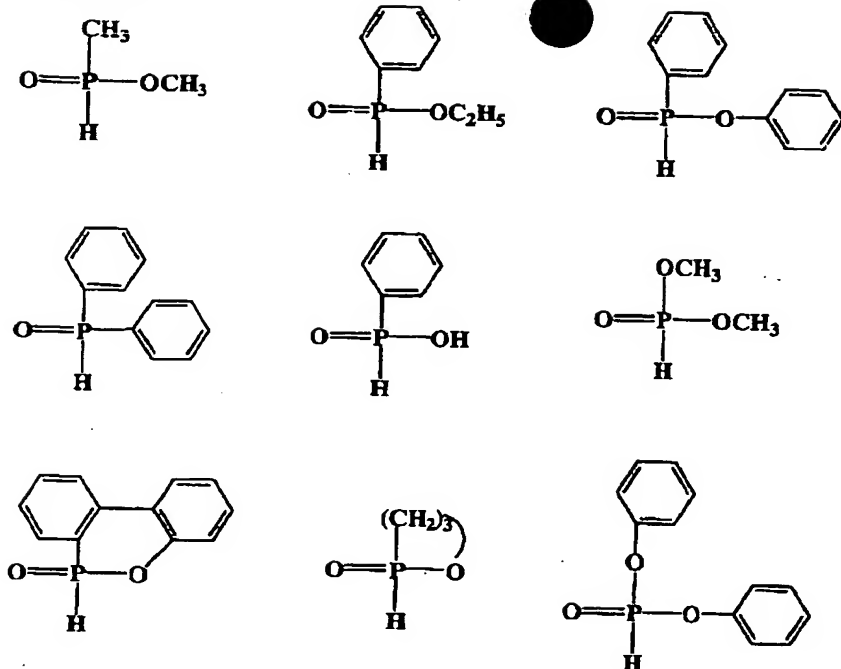
(R1 and R2 are the congener or the radicals of a different kind which were chosen from the alkyl group, the aryl group, the alkoxy group, and the ant ROKISHI radical, and R1 and R2 may form the ring mutually.)

Preferably also in the compound expressed with a general formula (1), R1 and R2 are the congener or the radicals of a different kind which were chosen from the alkyl group of carbon numbers 1-4, the aryl group of carbon numbers 6-24, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, and the ant ROKISHI radical of carbon numbers 6-24, and R1 and R2 . The ring may be formed mutually.

[0049] What is shown below as a concrete example is mentioned.

[0050]

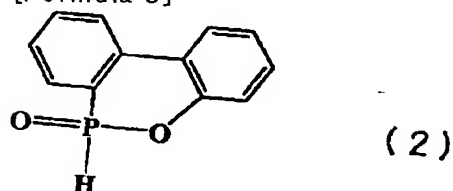
[Formula 7]



The phosphorus compound expressed with the following general formula (2) especially can use it preferably in respect of fire retardancy.

[0051]

[Formula 8]



(2)

P-H association has high reactivity compared with P=O or P-O-association. Therefore, it becomes easy to react with resin at the time of combustion, and the fire-extinguishing effectiveness is large. Moreover, since P-H association has high reactivity also in an olefin (double bond), it can control generation of the olefin (double bond) leading to the gelation at the time of piling up (decline in MI retention (after-mentioned)).

[0052] the amount of the phosphorus compound used expressed with the above-mentioned general formula (1) — the thermoplastics 100 weight section — receiving — usually — 5 – 40 weight section — desirable — 6 – 35 weight section — it is 7 – 30 weight section still more preferably. Since lowering and the surface appearance of machine physical properties will be spoiled if the amount used cannot acquire fire retardancy sufficient in under 5 weight sections but exceeds 40 weight sections, it is not desirable.

[0053] If (C) phenol system resin used by this invention is a giant molecule which has two or more phenolic hydroxyl groups, it is arbitrary, for example, the resin of a novolak mold, a resol mold, and a heat reaction type or the resin which denaturalized these is mentioned. These may be non-added curing agent non-hardening resin, semi-hardening resin, or hardening resin. Especially, the phenol novolak resin which is non-heat reactivity in curing agent un-adding is desirable in respect of fire retardancy, shock resistance, and profitability.

[0054] Moreover, especially a configuration is not restricted but the shape of the shape of a grinding article, a grain, and a flake, powder, a needle, and liquid etc. can use all.

[0055] the phenol system resin (above-mentioned [C]) — the need — responding — one sort — or two or more sorts can be used.

[0056] (C) What does not limit especially phenol system resin and is marketed is used. For example, after teaching the mole ratio of phenols and aldehydes to a reaction vessel by ratio which is set to 1.0.7 to 1.0.9 in the case of novolak mold phenol resin and adding the catalyst of oxalic acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, toluenesulfonic acid, etc. further, it heats and a predetermined time amount reflux reaction is performed. Since the generated water is removed, it can vacuum-dehydrate or standing dehydrate, and it can obtain by the water which remains further, and the method of removing unreacted phenols. the copolycondensation phenol resin

obtained by using these resin or two or more raw material components is independent — or two or more sorts can be used.

[0057] Moreover, after teaching the mole ratio of phenols and aldehydes to a reaction vessel by ratio which is set to 1:1-1.2 in the case of resol mold phenol resin and adding catalysts, such as an alkali of hydroxylation natrium, aqueous ammonia, and others, it can obtain by carrying out the same reaction and processing as novolak mold phenol resin. Here, with phenols, phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, Timor, p-tert-butylphenol, tert-butyl catechol, catechol, isoeugenol, o-methoxy phenol, 4, and 4'-dihydroxy phenyl -2, 2-propane, salicylic acid isoamyl, salicylic acid benzyl, salicylic acid methyl, 2, and 6-G tert-butyl-p-cresol etc. is mentioned. these phenols — a kind — or two or more sorts can be used. On the other hand, formaldehyde, a paraformaldehyde, polyoxymethylene, a trioxane, etc. are mentioned with aldehydes. these aldehydes — the need — responding — a kind — or two or more sorts can be used.

[0058] Although especially the molecular weight of phenol system resin is not limited, it is especially 200-2,000 in a number average preferably, and its thing of the range of 400-1,500 excels in mechanical physical-properties and fabricating-operation nature and profitability and is desirable. In addition, phenol system resin can be measured by the gel par MIESHON chromatography method by [which will carry out a tetra-hydra furan solution and a phenol resin correlation sample] carrying out.

[0059] the case where (C) phenol system resin is blended in this invention — the (A) thermoplastics 100 weight section — receiving — 0.1 - 30 weight section — desirable — 0.2 - 25 weight section — it is 0.5 - 20 weight section still more preferably. (C) Fire retardancy becomes good when the loadings of phenol system resin are above-mentioned within the limits.

[0060] Moreover, if (D) fluorine system resin is added further, the resin constituent of this invention can control drop (drip) of the drop at the time of combustion, and can give advanced fire retardancy. As such fluorine system resin, polytetrafluoroethylene, poly hexafluoropropylene, A copolymer, (Tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene) A copolymer, (Tetrafluoroethylene /perfluoroalkyl vinyl ether) (Tetrafluoroethylene/ethylene) Although a copolymer, a copolymer (hexafluoropropylene/propylene), poly vinylidene fluoride, a copolymer (vinylidene fluoride/ethylene), etc. are mentioned Especially Polytetrafluoroethylene, a copolymer (tetrafluoroethylene /perfluoroalkyl vinyl ether), (Tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene) A copolymer, a copolymer (tetrafluoroethylene/ethylene), and poly vinylidene fluoride are desirable, and especially polytetrafluoroethylene and a copolymer (tetrafluoroethylene/ethylene) are desirable.

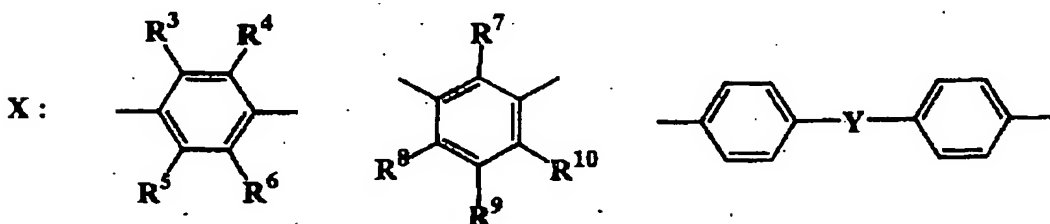
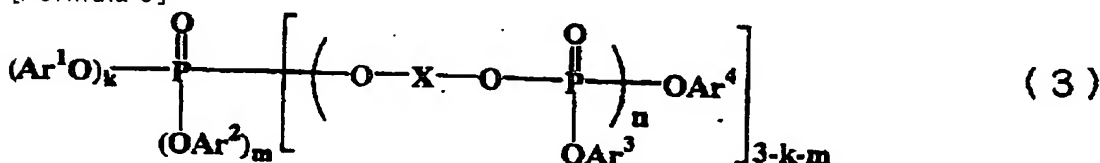
[0061] (D) when the loadings of a fluororesin raise the fire retardancy of a resin constituent — the (A) thermoplastics 100 weight section — receiving — usually — 0.01 - 3 weight section — desirable — 0.1 - 2 weight section — it is 0.2 - 1 weight section still more preferably.

[0062] In this invention, the improvement with a fluidity large [both] which can give the advanced fire retardancy by which the burning time was shortened more is attained by blending (E) aromatic series phosphate further.

[0063] (E) aromatic series phosphate used for this invention here is expressed with the following formula (6).

[0064]

[Formula 9]



The structure of a flame retarder first expressed with said formula (3) is explained. The inside n of a formula of said formula (3) is zero or more integers, and is the integer of 1-5 preferably. although k and m are or more 0 two or less integers again, respectively and k+m is or more 0 two or less integer — desirable — k and m — respectively — or more 0 one or less integer — k and m are 1 especially preferably, respectively.

[0065] Moreover, R3-R10 express the same, or the hydrogen which is different from each other or the alkyl group of carbon numbers 1-5 among the formula of said formula (3). As an example of the alkyl group of carbon numbers 1-5, although a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, 2-isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, 3-isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, neo isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, etc. are mentioned, hydrogen a methyl group, and an ethyl group are desirable, and hydrogen is especially desirable here [0066] Moreover, Ar1, Ar2, Ar3, and Ar4 express the same or the phenyl group permuted by the organic residue which does not contain the phenyl group or halogen which is different from each other. As an example, although a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU radical, a mesityl radical, a naphthyl group, an indenyl group, an anthryl radical, etc. are mentioned, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU radical, and a naphthyl group are desirable, and especially a phenyl group, a tolyl group, and a xylyl group are desirable. [0067] Moreover, Y expresses direct coupling, O, S, SO₂, C (CH₃)₂ and CH₂, and CHPh, and Ph expresses a phenyl group.

[0068] the amount of the above-mentioned aromatic series phosphate used — the thermoplastics 100 weight section — receiving — usually — 1 - 30 weight section — desirable — 2 - 20 weight section — it is 3 - 10 weight section still more preferably.

[0069] In this invention, by blending (F) radical generating agent further, the reaction at the time of combustion of (A) thermoplastics and the phosphorus compound which has (B) P-H association is promoted, and the resin constituent in which the outstanding fire retardancy by which the burning time was shortened is shown can be obtained.

[0070] (F) radical generating agent is a compound which generates a carbon radical with light or heat here, and also in such a radical generating agent, in order to acquire the high effectiveness as a flame retarder As a radical generating agent from which what generates a carbon radical is desirable at the time of combustion, therefore is used for it by this invention, without generating a carbon radical at the time of a melting compound That whose 1-minute half-life is 200 degrees C or more is especially desirable still more desirable, and a thing 250 degrees C or more is desirable.

[0071] Measurement of a half-life can be measured by the well-known approach here for 1 minute. For example, a radical generating agent is used as a 0.1-mol% benzene solution, it seals in the glass ampul which performed the nitrogen purge, and a pyrolysis is attached and carried out to the thermostat set as predetermined temperature (T). When initial concentration of X and a radical generating agent is set to a and a catabolic rate constant is set [the pyrolysis time amount at this time] to k for t and the decomposed radical generating agent concentration, it is $\ln(a/(a-x)) = kt$. (I)

***** is realized.

[0072] A half-life is $kt_{1/2} = \ln 2$ here by substituting the relation between $X = a/2$ for the above-mentioned formula, since it is time amount until the concentration of a radical generating agent decreases in the one half of initial value according to radical generating. (II)

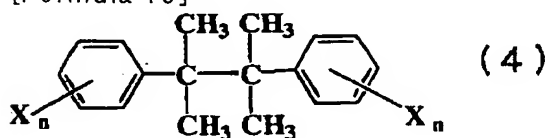
*****.

[0073] Therefore, a pyrolysis is carried out at a certain fixed temperature, and the relation of time amount t and $\ln(a/(a-x))$ can be plotted, it can ask for k from the obtained slope of a line, and $t_{1/2}$ can be measured from the (II) type. The above measurement is measured at the temperature (T) of several points, the relation between $t_{1/2}$, and $1/T$ obtained from each can be plotted, and the decomposition temperature in a half-life can be measured from the obtained straight line for 1 minute.

[0074] As such a radical generating agent, the compound concretely expressed with the following general formula (4) is mentioned.

[0075]

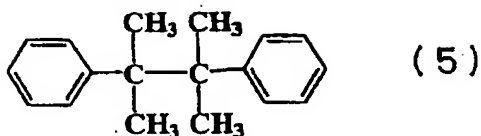
[Formula 10]



X expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, an alkoxy group, a carboxyl group, hydroxyl, the amino group, a nitrile group, a nitro group, and an epoxy group here. Moreover, n is the integer of 1-5.

[0076] In the radical generating agent expressed with the above-mentioned general formula (4), 2 expressed with the following general formula (5), the 3-dimethyl-2, and 3-diphenyl butane can use it preferably in respect of fire retardancy.

[0077]
[Formula 11]



the amount of (F) radical generating agent used of such this invention — the (A) thermoplastics 100 weight section — receiving — usually — 0.01 — 2 weight section — desirable — the 0.02 — 1.5 weight section — it is 0.03 — 1 weight section still more preferably. When the amount used is above-mentioned within the limits, it is desirable in respect of fire retardancy.

[0078] Furthermore, the flame-retardant-resin constituent of this invention can blend fillers, such as a glass fiber, a carbon fiber, a metal fiber, an aramid fiber, asbestos, a potassium titanate whisker, a WARASUTE night, a glass flake, a glass bead, talc, a mica, clay, a calcium carbonate, a barium sulfate, titanium oxide, and an aluminum oxide, etc. if needed.

[0079] In the range which furthermore does not spoil the object of this invention to the flame-retardant-resin constituent of this invention, a hindered phenol system, antioxidants, such as the Lynn system and a sulfur system antioxidant, and a thermostabilizer and an ultraviolet ray absorbent (for example, resorcinol —) lubricant, such as a SARISHI rate, benzotriazol, and a benzophenone, and a release agent (a montanoic acid and its salt —) The ester, the half ester and stearyl alcohol, Stera AMAIDO, an ethylene wax, etc., One or more sorts of usual additives, such as coloring inhibitors (phosphite, hypophosphite, etc.), a nucleating additive, a plasticizer, a flame retarder, an antistatic agent, and coloring agents (a cadmium sulfide, a phthalocyanine, titanium oxide, etc.) containing a color and a pigment, can be added.

[0080] Moreover, the flame-retardant-resin constituent of this invention is usually manufactured by the well-known approach. For example, an extruder etc. is supplied without carrying out preliminary mixing and driving (A) thermoplastics, the phosphorus compound which has (B) P-H association, and other required additives again, and it is prepared by carrying out melting kneading enough in a 150 degrees C — 350 degrees C temperature requirement. Since the single screw extruder equipped with the "uni-melt" type screw in this case, two shafts, a triaxial extruder, a kneader type kneading machine, etc. can be used and especially an aspect ratio is controlled, it is desirable to use it for a screw by making some knee DINGU elements insertion or un-inserting.

[0081] The thermoplastics constituent of this invention can be fabricated and used not only for fire retardancy but for a mechanical characteristic, thermal resistance, and the mold goods that it excels also in fabricating-operation nature further, extrusion molding, injection molding, press forming, etc. are possible since melting shaping is possible, and had a film, tubing, a rod, the configuration of arbitration for which it wishes, and magnitude. Furthermore taking advantage of fire retardancy, it can use for various applications, such as housing and those components, such as the electrical and electric equipment and electronic parts, autoparts, a machine mechanism element, OA equipment, and a household-electric-appliances device.

[0082] For example, various gear, various cases, a sensor, a LEP lamp, a connector, A socket, a resistor, a relay case, a switch, a coil bobbin, a capacitor, A variable condenser case, an optical pickup, a radiator, various terminal assemblies, a transformer, a plug, A printed wired board, a tuner, a loudspeaker, a microphone, headphone, The small motor and magnetic-head base, a power module, housing, A semi-conductor, liquid crystal, FDD carriage, a FDD chassis, a motor brush electrode holder, The electrical and electric equipment and electronic-parts; VTR components represented by a parabolic antenna, the computer associated part, etc., Television components, an iron, a hair dryer, rice cooker components, microwave oven components, Voice device components, such as sound components and an audio laser disc compact disk, The home represented by lighting components, refrigerator components, air-conditioner components, typewriter components, word processor components, etc., Clerical work electrical-and-electric-equipment product components, an office computer associated part, a telephone associated part, A facsimile associated part copying machine associated part, the fixture for washing, oilless bearing, The machine associated part represented by various bearing, such as stern bearing and submerged bearing, motor components, a writer, the typewriter, etc., The optical instrument, precision instrument associated part which are represented by a microscope, a binocular, a camera, the clock, etc.; An AC-dynamo terminal, Various bulbs, such as an AC-dynamo connector, an I.C. regulator, and an exhaust gas bulb, Fuel relation / exhaust air system and inhalation-of-air system various pipes, an air intake nozzle snorkel, An intake manifold, a fuel pump, an engine-cooling-water fastener, A carburetor main body, a carburetor spacer, an exhaust air gas sensor, A cooling water sensor, an oil-temperature sensor, a brake putt weir sensor, A throttle position sensor, a crankshaft position sensor, An air flow meter, the thermostat base for

air-conditioners, a heating warm air flow control valve, The brush electrode holder for radiator motors, a water-pump impeller, Turbine ** Inn, windshield-wiper-motor relation components, DEUTORIBYUTA, Starter SUITCHI, a starter relay, the wire harness for transmission, A window washer nozzle, an air-conditioner panel SUITCHI substrate, the coil for fuel relation electromagnetism valves, The connector for fuses, a horn terminal, an electric equipment article electric insulating plate, a step motor rotor, A lamp socket, a lamp reflector, a lamp housing, a brake piston, A solenoid bobbin, an engine oil filter, an ignition case, a personal computer, A printer, a display, a CRT display, facsimile, a copy, A word processor, a notebook computer, a cellular phone, PHS, a DVD drive, PD drive, It is useful for electrical-and-electric-equipment components, such as housing of stores, such as a floppy disk drive, a chassis, a relay, a switch, a case member, a transformer member, and a coil bobbin, autoparts, a machine part, and other various applications.

[0083]

[Example] In order to explain this invention still more concretely, an example and the example of a comparison are given and explained hereafter. In addition, number of copies in an example and % show weight section and weight % respectively, and a unit " " means an inch (1 inch = 2.54cm).

[0084] The preparation approach of a graft copolymer is shown below in preparation of example of reference 1 graft copolymer (A1). In addition, it asks for the rate of a graft by the following approach. The acetone was added to the specified quantity (m) of a graft copolymer, and it flowed back for 4 hours. Insoluble matter was filtered for this solution after 8000rpm (centrifugal-force 10,000G (about $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$)) 30-minute centrifugal separation. Reduced pressure drying of this insoluble matter was carried out at 70 degrees C for 5 hours, and weight (n) was measured.

[0085] rate of graft $[(n)-(m) \text{ xL}]/[(m) \text{ xL}] \times 100$ — L means the rubber content of a graft copolymer here.

[0086] The emulsion polymerization of the monomer mixture 40 section which consists of acrylonitrile 30% was added and carried out styrene 70% under existence of the polybutadiene latex (average rubber particle diameter [of 0.3 micrometers], 85% of gel contents) 60 section (solid content conversion). It solidified with the sulfuric acid, it neutralized, washed, filtered and dried with caustic alkali of sodium, and the obtained graft copolymer prepared the powder-like graft copolymer <A-1>.

[0087] The rate of a graft of the obtained graft copolymer <A-1> was 36% This graft copolymer <A-1> was what contains the copolymer of non-graft nature which consists of 70% [of styrene structural units], and acrylonitrile 30% 18.1% Moreover, the limiting viscosity of N.N-dimethylformamide extractives was 0.48 dl/g.

[0088] Example 2 of reference Preparation styrene 70% of <A-2> vinyl system copolymer, the suspension polymerization of the monomer mixture which consists of acrylonitrile 30% was carried out, and the vinyl system copolymer <A-2> was prepared. The limiting viscosity of N.N-dimethylformamide extractives of the obtained vinyl system copolymer <A-2> was 0.73.

[0089] The "noryl 115" (product made from Japanese G IPU Lastic) which is example of reference 3 <A-3> denaturation polyphenylene oxide was used.

[0090] "Styron 666" (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) who is <A-4> polystyrene was used.

[0091] The 30mmphi biaxial extruder with a vent (the Ikegai Corp. make, PCM-30) was used ["Toyo Lack T-100" (Toray Industries, Inc. make) who is 50 % of the weight and ABS about the "you pyrone S3000" (product made from Mitsubishi Engineer Plastics) which is <A-5> polycarbonate] for 50 % of the weight, 280-degree-C melting kneading and extrusion were performed, and the polycarbonate /ABS (50/50) alloy of a pellet type were manufactured.

[0092] "Toray Industries PBT1100S" (Toray Industries, Inc. make) which is <A-6> polybutylene terephthalate was used.

[0093] "Amilan CM 1010" (Toray Industries, Inc. make) which is the <A-7> polyamide 6 was used.

[0094] Phosphorus compound "HCA" (product made from Sanko Chemistry) of the phosphorus compound <B-1> aforementioned type (2) which has example of reference 4(B) P-H association was used.

<B-2> diphenyl phosphite (reagent) was used.

[0095] It is example of reference 5(C) phenol system resin <C-1> non-heat reactivity, and PR53195 (product made from Sumitomo DEYUREZU) whose number average molecular weight is phenol novolak resin of 700 were used.

[0096] Pori Flon F201 (Daikin Industries, LTD. make) who is example of reference 6(D) fluorine system resin <D-1> polytetrafluoroethylene was used.

[0097] Aromatic series screw phosphate PX-200 (product made from Daihachi Chemistry) expressed with the example of reference 7(E) aromatic series phosphate <E-1> following type (6) was used.

[0098]

[Formula 12]

	(A) 熱可塑性樹脂 ABS		(B) P-H 結合を 有する燐化合物		(C) 7,2,1-系 樹脂	(D) 7,7-系 樹脂	(E) 芳香族 樹脂	(F) 7,7-系 樹脂	難燃性 UL-94 1/16"			機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性
	重量部	重量部	種類	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	判定	燃焼時間	ドリフ本数	引張強度 MPa	7/7 ガン衝撃値 J/m	荷重たわみ温度 ℃	220℃, 5kg 荷重 g/10分
実施例 1	30	70	B-1	20	10				V-0	28	5/5	43	115	83	10.5
実施例 2	30	70	B-2	20	15				V-0	40	2/5	42	102	82	12.8
実施例 3	30	70	B-1	20	10	0.2			V-0	19	0/5	43	114	83	10.1
実施例 4	30	70	B-1	15	10	0.2	10		V-0	14	0/5	42	110	80	14.9
実施例 5	30	70	B-1	15	5	0.2	10	0.5	V-0	10	0/5	42	118	81	17.8
比較例 1	30	70	B-1	30					V-2	58	5/5	42	95	77	10.3
比較例 2	30	70			20				HB	>150	5/5	40	100	80	9.5
比較例 3	30	70					30		V-2	81	5/5	42	115	70	19.8
比較例 4	30	70			20		30		V-2	42	5/5	38	88	67	19.9
比較例 5	30	70		2	10	0.2	30	0.5	HB	>150	5/5	42	94	70	19.2

By carrying out concomitant use addition of the phosphorus compound and phenol system resin which have P-H association in ABS plastics by the amount of the within the limits used of this invention shows that fire retardancy improves and a resin constituent with good mechanical characteristic, shock resistance, and thermal resistance is obtained from the measurement result of examples 1-5 and the examples 1-5 of a comparison. [0107] By furthermore adding fluorine system resin, the fire-resistant advanced grant which controlled the drip at the time of combustion is attained.

[0108] Moreover, if aromatic series phosphate is used together, while a burning time will be shortened and fire retardancy will improve further, it turns out that a fluidity improves.

[0109] Furthermore, compaction of a burning time is attained by using a radical generating agent together.

[0110] When only the aromatic series phosphate which does not have P-H association when only the phosphorus compound which has P-H association in ABS plastics is added (example 1 of a comparison) and only phenol system resin is added on the other hand (example 2 of a comparison) is added (example 3 of a comparison), and when only aromatic series phosphate and phenol system resin are used together (example 4 of a comparison), it turns out that sufficient fire retardancy is not acquired.

[0111]

[A table 2]

	(A)熱可塑性樹脂		(B)P-H結合を有する燐化合物	(C)7A/8系樹脂	(D)7系系樹脂	(E)芳香族樹脂	(F)シリル発生剤	耐燃性		機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性
	<A-2>重量部	<A-3>重量部	<B-1>重量部	<C-1>重量部	<D-1>重量部	<E-1>重量部	<F-1>重量部	UL-94 1/16"	引張強度MPa	70°J/d'衝撃値J/m	荷重たわみ温度℃	220℃5kg荷重g/10分	
実施例6	100		15	5				V-0 29 5/5	67	13	80	12.1	
実施例7	100		10	5	0.2	10		V-0 18 0/5	67	12	78	15.9	
比較例6	100		30					V-2 80 5/5	62	10	71	14.2	
比較例7	100		2	5	0.2	30		HB >150 5/5	60	10	64	18.9	
実施例8		100	20	10				V-0 38 5/5	45	148	101	6.9	
実施例9		100	20	5	0.2			V-0 29 0/5	44	155	103	6.1	
実施例10		100	10	5	0.2	10	0.5	V-0 11 0/5	45	155	99	8.8	
比較例8		100	30					V-2 58 5/5	42	145	93	6.8	
比較例9		100	2	10		30		V-2 55 5/5	40	126	81	10.5	
比較例10		100		10	0.2	30	0.5	HB >150 3/5	40	123	80	10.2	

[0112]

[A table 3]

	(A) 熱可塑性樹脂		(B) P-H 結合を有する燐化合物	(C) 7,1,1-系樹脂	(D) 7,7-系樹脂	(E) 芳香族核7,7-ト	(F) ジアルキル発生剤	難燃性			機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性
	<A-4>重量部	<A-5>重量部	<B-1>重量部	<C-1>重量部	<D-1>重量部	<E-1>重量部	<F-1>重量部	UL-94 1/16"	判定	燃焼時間	引張強度	7/16" 衝撃値	荷重たわみ温度	220℃, 5kg 荷重
実施例 11	100		15	5				V-0	25	5/5	44	12	80	10.9
実施例 12	100		10	5	0.2	10		V-0	15	0/5	44	12	79	13.0
比較例 11	100		30					V-2	71	5/5	42	10	67	11.3
比較例 12	100		2	5	0.2	30		HB	>150	5/5	40	10	60	17.2
実施例 13		100	20	10				V-0	28	5/5	53	62	93	3.6
実施例 14		100	10	10	0.2			V-0	20	0/5	53	64	94	3.1
実施例 15		100	10	5	0.2	10	0.5	V-0	9	0/5	54	64	92	4.8
比較例 13		100	30					V-2	81	5/5	52	60	87	4.3
比較例 14		100	2	10		30		V-2	79	5/5	49	56	74	6.5
比較例 15		100		10	0.2	30	0.5	HB	>150	5/5	49	54	74	6.5

By carrying out concomitant use addition of the phosphorus compound and phenol system resin which have P-H association also in an AS resin, denaturation polyphenylene oxide resin, polystyrene resin, a polycarbonate / ABS alloy, PBT, and nylon 6 by the amount of the within the limits used of this invention shows that fire retardancy improves and a resin constituent with good mechanical characteristic, shock resistance, and thermal resistance is obtained from the measurement result of examples 5-21 and the examples 5-21 of a comparison. [0113] By furthermore adding fluorine system resin, the fire-resistant advanced grant which controlled the drip at the time of combustion is attained.

[0114] Moreover, if aromatic series phosphate is used together, while a burning time will be shortened and fire retardancy will improve further, it turns out that a fluidity improves.

[0115] Furthermore, compaction of a burning time is attained by using a radical generating agent together.

[0116]

[Effect of the Invention] The resin constituent of this invention shows the outstanding fire retardancy, without spoiling the mechanical property of thermoplastics.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-103973
(P2000-103973A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコート* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
5/51		5/51	
// (C 0 8 L 101/16			
61: 04)			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-211757	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年7月27日 (1999.7.27)	(72) 発明者	松本 英樹 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平10-214987	(72) 発明者	鹿又 昭紀 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(32) 優先日	平成10年7月30日 (1998.7.30)	(72) 発明者	山内 幸二 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

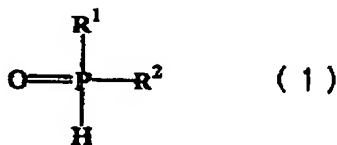
【課題】 熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性を有する熱可塑性樹脂を得る。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、P-H結合を有する燐化合物5～40重量部、およびフェノール系樹脂1～30重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)下記一般式(1)で表される燐化合物5～40重量部、(C)フェノール系樹脂1～30重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

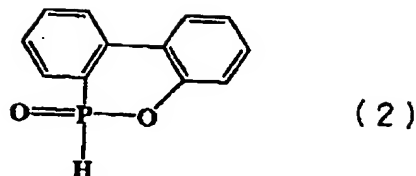
【化1】



(R¹、R²はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、R¹、R²は互いに環を形成していてもよい。)

【請求項2】(B)燐化合物が下記一般式(2)である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

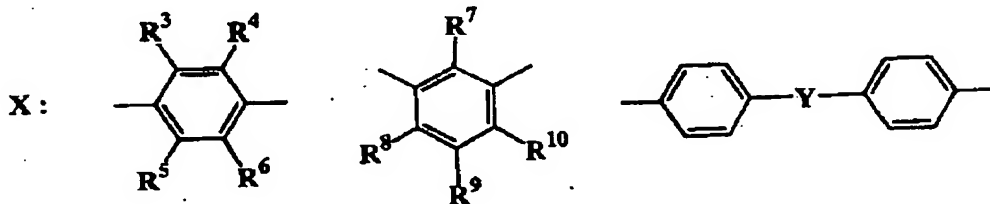
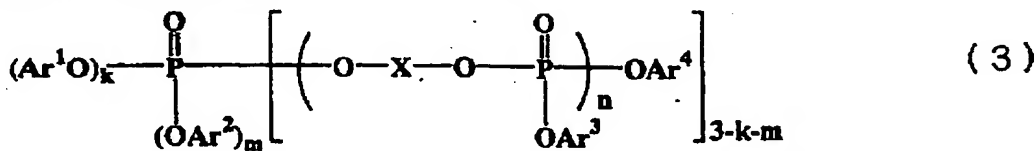
*【化2】



【請求項3】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(D)フッ素系樹脂0.01～3重量部をさらに配合してなる請求項1または2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(E)下記一般式(3)で表される芳香族ホスフェート1～30重量部をさらに配合してなる請求項1～3いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

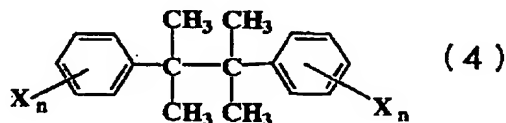
【化3】



(上記式中、R³～R¹⁰は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。またAr¹、Ar²、Ar³、Ar⁴は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、SO₂、C(CH₃)₂、CH₂、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。)

【請求項5】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(F)下記一般式(4)で表されるラジカル発生剤0.01～2重量部をさらに配合してなる請求項1～4いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【化4】



(Xは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、

ニトリル基、ニトロ基、エポキシ基を表す。また、nは1～5の整数である。)

【請求項6】(A)熱可塑性樹脂がポリスチレン系樹脂である請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】(A)熱可塑性樹脂がポリエステルである請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】(A)熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートである請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】(A)熱可塑性樹脂がポリアミドである請求項1～5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】請求項1～9いずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項11】電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、または家電機器のハウジングおよびこれらの部品である請求項10記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂本来の機械的特性(耐衝撃性、剛性、耐熱性)を損なうことな

く難燃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチックはすぐれた機械的性質、成形加工性、電気絶縁性によって家庭電気機器、OA機器、自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、プラスチックの大半は易燃性であり、安全性の問題で難燃化に対し種々の技術が提案されてきた。

【0003】一般的には、難燃化効率の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンを樹脂に配合して難燃化する方法が採用されている。しかしながら、この方法は燃焼の際の発煙量が多い等の問題点を有している。

【0004】そこで、近年これらのハロゲン系難燃剤の欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃性樹脂が強く望まれるようになった。

【0005】塩素および臭素系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、ゴム強化ポリスチレン系樹脂にポリ磷酸アンモニウムとペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物およびシランカップリング剤を配合する方法（特開平5-140412号公報）、熱可塑性樹脂にメラミン被覆ポリ磷酸アンモニウムと特定の含窒素有機化合物を配合する方法（特開平6-340815号公報）、熱可塑性樹脂に少量のフェノール樹脂と難燃剤を配合する方法（特開平7-53879号公報）などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開平5-140412号公報記載の組成物も十分な難燃性が得られず、さらに機械特性の低下や多価アルコール化合物使用で、成形時の金型汚染や成形品が吸湿によるべとつきが発生するといった問題点を有していた。また特開平6-340815号公報および特開平7-53879号公報記載の組成物はスチレン系樹脂においては、十分な難燃性が得られないといった問題点を有していた。

【0007】本発明はかかる問題点を解決し、熱可塑性樹脂に高度な難燃性を付与すると同時に、機械特性、耐熱性、流動性に優れる樹脂組成物を提供することを目的とする。

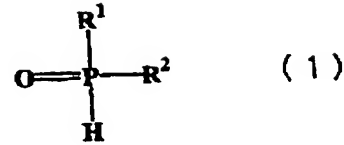
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に特定の燐化合物配合することにより、特異的に難燃性が付与でき、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性に優れることを見出したものである。

【0009】すなわち本発明は、「(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)下記一般式(1)で表される燐化合物5~30重量部、(C)フェノール系樹脂1~30重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【0010】

【化5】



(R¹、R²はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、R¹、R²は互いに環を形成していてもよい。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の樹脂組成物について具体的に説明する。

【0012】本発明の熱可塑性樹脂(A)とは加熱すると流動性を示し、これを利用して成形加工できる合成樹脂のことである。

【0013】この具体例としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)などのポリスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン/プロピレン樹脂、エチレン/1-ブテン樹脂、エチレン/プロピレン/非共役ジエン樹脂、エチレン/アクリル酸エチル樹脂、エチレン/メタクリル酸グリシジル樹脂体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー等のエラストマー、あるいはこれら熱可塑性樹脂の2種以上の混合物が挙げられるが、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)などのポリスチレン系樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物が好ましく、さらに好ましくは、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、変性ポリフェニレンオキシド樹脂などのポリスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物である。

【0014】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリエステル樹脂としては、実質的に、ジカルボン酸とグリコール

の重縮合物、環状ラク톤の開環重合物、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールの重縮合物などが挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート樹脂およびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂などの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂を挙げることができ、より好ましくはポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂である。

【0015】このようなポリエステル樹脂の分子量は特に制限はないが、通常フェノール/テトラクロロエタン1:1の混合溶媒を用いて25度で測定した固有粘度が0.1~3.0を使用することができるが、好ましくは、0.25~2.50、特に好ましくは0.40~2.25である。

【0016】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリアミド樹脂としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジバミド)(以下MXD-6と略す)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(以下6Tと略す)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(以下6Iと略す)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)(以下4Iと略す)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリアミドとしてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66共重合体、ナイロン66/6T共重合体を挙げることができる。

【0017】このようなポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、通常98%硫酸中、濃度1%、25度で測定する相対粘度が1.7~4.5を使用することができるが、好ましくは、2.0~4.0、特に好ましくは2.0~3.5である。

【0018】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン/アクリロ

ニトリル共重合体、ゴム変性スチレン系樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンオキシドとのポリマーブレンド体(変性ポリフェニレンオキシド樹脂)などが挙げられる。

【0019】ここでゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が微粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体および必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0020】このようなゴム変性スチレン系樹脂としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0021】このようなゴム変性スチレン系樹脂としてはスチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものである。

【0022】具体的にはゴム質重合体5~80重量部に芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物95~20重量部をグラフト重合して得られる(A1)グラフト(共)重合体5~100重量%と芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる(A2)ビニル系(共)重合体0~95重量%とからなるものが好適である。

【0023】上記ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、ジエン系ゴムが好ましく用いられる。具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴム、ポリイソブレン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体などが挙げられる。なかでもポリブタジエンまたはブタジエン共重合体が好ましい。

【0024】ゴム質重合体のゴム粒子径は特に制限されないが、ゴム粒子の重量平均粒子径が0.15~0.6μm、特に0.2~0.55μmのものが耐衝撃性に優れ好ましい。中でも、0.20~0.25μmと0.50~0.65μmとの重量比が90:10~60:40のものが耐衝撃性、薄肉成形品の落錘衝撃が著しく優れ好ましい。

【0025】なお、ゴム粒子の平均重量粒子径は「Rubber Age Vol. 88 p. 484~490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法(アル

ギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める)により測定することができる。

【0026】芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 o -エチルスチレン、 p - t -ブチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。

【0027】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が、靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 i -ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0028】また必要に応じて、他のビニル系単量体、例えばマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを使用することもできる。

【0029】(A1)グラフト(共)重合体において用いる単量体または単量体混合物は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、芳香族ビニル系単量体20重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、樹脂組成物の成形加工性の観点から60重量%以下、さらに50重量%以下が好ましく用いられる。また(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。単量体また単量体混合物における芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体の配合量の総和が95~20重量%が好ましく、さらに好ましくは90~30重量%である。

【0030】(A1)グラフト(共)重合体を得る際のゴム質重合体と単量体混合物との割合は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全グラフト共重合体100重量部中、ゴム質重合体5重量部以上が好ましく、より好ましくは10重量部以上、また樹脂組成物の耐衝撃性および成形品の外観の観点から、80重量部以下が好ましく、より好ましくは70重量部以下が用いられる。また単量体または単量体混合物は95重量部以下、好ましくは90重量部以下、また20重量部以上、好ましくは30重量部以上である。

【0031】(A1)グラフト(共)重合体は公知の重合法で得ることができる。例えばゴム質重合体ラテック

スの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

【0032】(A1)グラフト(共)重合体は、ゴム質重合体に単量体または単量体混合物がグラフトした構造をとった材料の他に、グラフトしていない共重合体を含むものである。グラフト(共)重合体のグラフト率は特に制限がないが、耐衝撃性および光沢が均衡して優れる樹脂組成物を得るために20~80重量%、特に25~50重量%が好ましい。ここで、グラフト率は次式グラフト率(%)= $\frac{\text{ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量}}{\text{グラフト共重合体のゴム含有量}} \times 100$ により算出される。

【0033】グラフトしていない(共)重合体の特性としては特に制限されないが、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃で測定)が、0.25~0.6dl/g、特に0.25~0.5dl/gの範囲が、優れた耐衝撃性の樹脂組成物が得られるため、好ましく用いられる。

【0034】(A2)ビニル系(共)重合体としては芳香族ビニル系単量体を必須とする共重合体である。芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ビニルトルエン、 o -エチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0035】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が好ましく用いられる。靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 i -ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0036】また、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体としてはマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体を用いることができる。

【0037】(A2)ビニル系(共)重合体の構成成分である芳香族ビニル系単量体の割合は樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全単量体に対し20重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、耐衝撃性、流動性の観点から60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下である。また(メタ)アクリル酸エ

テル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。また、これらと共重合可能な他のビニル系単量体を混合する場合には、60重量%以下が好ましく、さらに50重量%以下が好ましい。

【0038】ビニル系(共)重合体の特性に制限はないが、極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン溶媒、30℃測定)が、0.4~0.65dl/g、特に0.45~0.55dl/gの範囲のものが、またN、N-ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定した場合には0.35~0.85dl/g、特に0.45~0.7dl/gの範囲のものが、優れた耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

【0039】ビニル系(共)重合体の製造法は特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法、溶液-塊状重合法など通常の方法を用いることができる。

【0040】また本発明においては、必要に応じてカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する変性ビニル系重合体(以下、変性ビニル系重合体と略称する。)を用いることもできる。変性ビニル系重合体としては、一種または二種以上のビニル系単量体を重合または共重合して得られる構造を有し、かつ分子中にカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する重合体である。これらの官能基を含有する化合物の含有量に関しては、制限されないが、特に変性ビニル系重合体100重量部当たり0.01~20重量%の範囲が好ましい。

【0041】変性ビニル系重合体中にカルボキシ基を導入する方法は特に制限はないがアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシ基または無水カルボキシ基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法、 γ 、 γ -アゾビス(γ -シアノバレイン酸)、 α 、 α -アゾビス(α -シアノエチル)-p-安息香酸および過酸化サクシン酸などのカルボキシ基を有する重合発生剤および/またはチオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプト-イソ酪酸および2、3または4-メルカプト安息香酸などのカルボキシ基を有する重合度調節剤を用いて、所定のビニル系単量体を(共)重合する方法、およびメタクリル酸メチルやアクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体と芳香族ビニル系単量体、必要に応じてシアニ化ビニル系単量体との共重合体をアルカリによってケン化する方法などを用いることができる。

【0042】ヒドロキシ基を導入する方法についても

特に制限はないが、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2、3、4、5、6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2、3、4、5、6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2、3、4、5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2、3、4、5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシ基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0043】エポキシ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、p-グリシジルスチレンなどのエポキシ基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0044】アミノ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレンなどのアミノ基、およびその誘導体を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0045】またオキサゾリン基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリン、2-スチリル-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

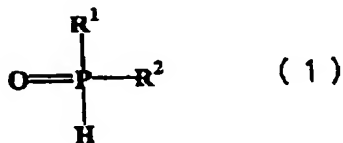
【0046】変性ビニル系重合体の特性に制限はないが、極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン溶媒、30℃測定)が、0.2~0.65dl/g、特に0.35~0.6dl/gの範囲のものが、またN、N-ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定した場合には0.3~0.9dl/g、特に0.4~0.75dl/gの範囲のものが、優れた難燃性、耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

11

【0047】本発明の(B)燐化合物とは分子中にP-H結合を有し、下記一般式(1)で表されるものである。

【0048】

【化6】

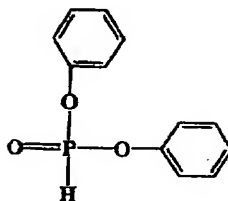
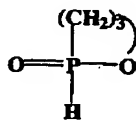
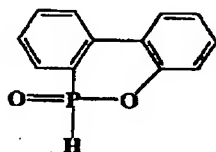
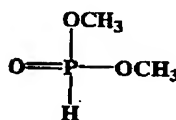
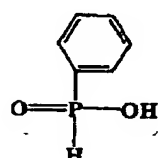
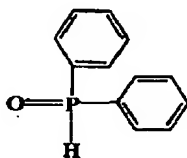
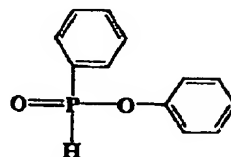
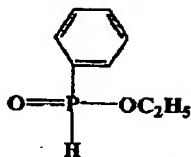
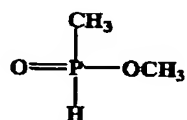


(R¹, R²はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であ*

10

【0050】

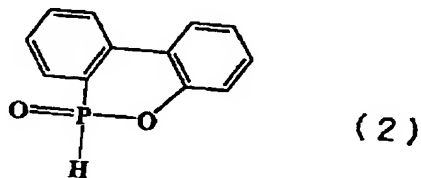
【化7】



中でも下記一般式(2)で表される燐化合物が、難燃性の面で好ましく使用することができる。

【0051】

【化8】



P-H結合は、P=OやP-O-結合に比べ、反応性が高い。そのため、燃焼時に樹脂と反応し易くなり、消火効果大きい。また、P-H結合はオレフィン(二重結合)にも高い反応性を有するため、滞留した際のゲル化(MI保持率(後述)の低下)の原因となるオレフィン(二重結合)の生成を抑制することが可能なのである。

【0052】上記一般式(1)で表される燐化合物の使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常5~40重量部、好ましくは6~35重量部、さらに好ましく

＊り、R¹, R²は互いに環を形成していてもよい。))

一般式(1)で表される化合物の中でも、好ましくはR¹, R²は炭素数1~4のアルキル基、炭素数6~24のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基および炭素数6~24のアリロキシ基から選ばれた同種または異種の基であり、R¹, R²は互いに環を形成していてもよい。

【0049】具体的な例としては以下に示すものが挙げられる。

【0050】

【化7】

は7~30重量部である。使用量が5重量部未満では十分な難燃性を得ることができず、40重量部を越えると機械物性の低下および表面外観が損なわれるため、好ましくない。

【0053】本発明で使用される(C)フェノール系樹脂とは、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で、非熱反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、耐衝撃性、経済性の点で好ましい。

【0054】また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用できる。

【0055】上記(C)フェノール系樹脂は必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。

【0056】(C)フェノール系樹脂は特に限定するものではなく市販されているものなどが用いられる。例え

40

50

ば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7~1:0.9となるような比率で反応槽に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後、加熱し、所定の時間還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は単独あるいは二種以上用いることができる。

【0057】また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:1~1:2となるような比率で反応槽に仕込み、水酸化ナトリウム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の反応および処理をして得ることができる。ここで、フェノール類とはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は一種または二種以上用いることができる。一方、アルデヒド類とはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類は必要に応じて一種または二種以上用いることができる。

【0058】フェノール系樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均で200~2,000であり、特に400~1,500の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。なおフェノール系樹脂はテトラヒドラフラン溶液、フェノール樹脂標準サンプルをしようすることによりゲルパーミエシヨクロマトグラフィ法で測定できる。

【0059】本発明において(C)フェノール系樹脂を*

*配合する場合、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは0.2~25重量部、さらに好ましくは0.5~20重量部である。

(C)フェノール系樹脂の配合量が上記範囲内である場合は難燃性が良好になる。

【0060】また本発明の樹脂組成物は、さらに(D)フッ素系樹脂を添加すると燃焼時の液滴の落下(ドリップ)を抑制することができ、高度な難燃性を付与することができる。そのようなフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、(ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライド、(ビニリデンフルオライド/エチレン)共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体が好ましい。

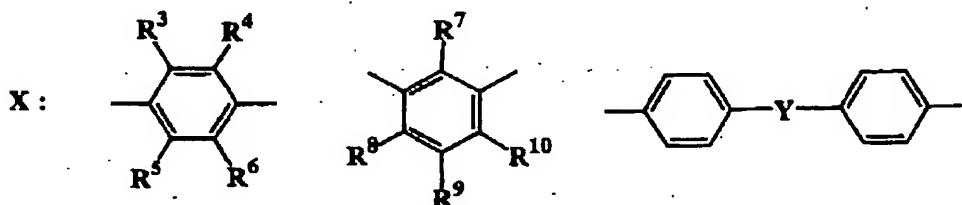
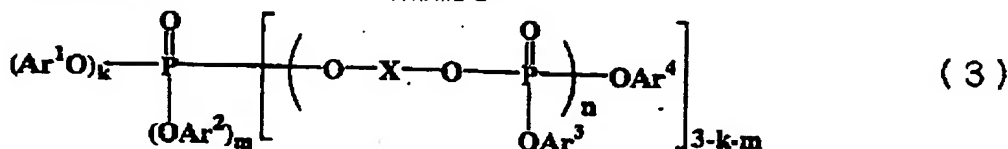
【0061】(D)フッ素樹脂の配合量は樹脂組成物の難燃性を高める上で、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対し、通常0.01~3重量部、好ましくは0.1~2重量部、さらに好ましくは0.2~1重量部である。

【0062】本発明ではさらに(E)芳香族ホスフェートを配合することにより、より燃焼時間の短縮された高度な難燃性を付与できるとともに、流動性の大幅な向上が可能となる。

【0063】ここで本発明に使用される(E)芳香族ホスフェートとは、下記式(6)で表されるものである。

【0064】

【化9】



まず前記式(3)で表される難燃剤の構造について説明する。前記式(3)の式中 n は0以上の整数であり、好ましくは1~5の整数である。(また k 、 m は、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつ $k+m$ は、0以上2以下の整数であるが、好ましくは k 、 m はそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくは k 、 m はそれぞれ1である。

【0065】また前記式(3)の式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は同一または相異なる水素または炭素数1~5のアルキル基を表す。ここで炭素数1~5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -イソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基、2-イソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基、3-イソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基、ネオイソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0066】また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【0067】また Y は直接結合、O、S、 SO_2 、C(CH_3)₂、 CH_2 、 $CHPh$ を表し、 Ph はフェニル基を表す。

【0068】上記芳香族ホスフェートの使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常1~30重量部、好ましくは2~20重量部、さらに好ましくは3~10重量部である。

【0069】本発明では、さらに(F)ラジカル発生剤を配合することにより、(A)熱可塑性樹脂と(B)P-H結合を有する燐化合物の燃焼時における反応が促進され、燃焼時間の短縮された優れた難燃性を示す樹脂組成物を得ることができる。

【0070】ここで(F)ラジカル発生剤とは、光あるいは熱により炭素ラジカルを発生する化合物であり、このようなラジカル発生剤の中でも、難燃剤としての高い効果を得るためには、熔融コンパウンド時には炭素ラジカルを発生せずに、燃焼時に炭素ラジカルを発生するのが好ましく、そのため、本発明で使用されるラジカル発生剤としては、1分半減期が200℃以上であるものが好ましく、さらに好ましくは250℃以上のものが特に好ましい。

【0071】ここで1分半減期の測定は、公知の方法で測定することができる。例えばラジカル発生剤を0.1

mol%のベンゼン溶液とし、窒素置換を行ったガラスアンプル中に密封し、所定温度(T)に設定した恒温槽に付け、熱分解させる。この時の熱分解時間を t 、分解したラジカル発生剤濃度を X 、ラジカル発生剤の初期濃度を a 、分解速度定数を k とすると、

$$\ln(a/(a-x)) = kt \quad (1)$$

の関係が成り立つ。

【0072】ここで半減期とは、ラジカル発生によりラジカル発生剤の濃度が初期値の半分に減少するまでの時間であるため、 $X = a/2$ の関係を上記式に代入することにより、

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad (11)$$

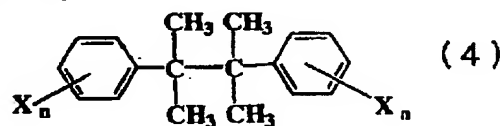
が得られる。

【0073】従って、ある一定の温度で熱分解させ、時間 t と $\ln(a/(a-x))$ の関係をプロットし、得られた直線の傾きから k を求め、(11)式より $t_{1/2}$ を測定することができる。以上の測定を数点の温度(T)で測定し、それぞれから得られた $t_{1/2}$ と $1/T$ の関係をプロットし、得られた直線から、1分半減期における分解温度を測定することができる。

【0074】このようなラジカル発生剤としては、具体的に下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0075】

【化10】

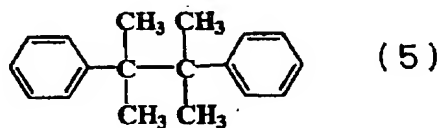


30 ここで X は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、エポキシ基を表す。また、 n は1~5の整数である。

【0076】上記一般式(4)で表されるラジカル発生剤の中で、下記一般式(5)で表される2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンが、難燃性の面で好ましく使用することができる。

【0077】

【化11】



このような本発明の(F)ラジカル発生剤の使用量は(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常0.01~2重量部、好ましくは0.02~1.5重量部、さらに好ましくは0.03~1重量部である。使用量が上記範囲内である場合、難燃性の面で好ましい。

50 【0078】さらに本発明の難燃性樹脂組成物は必要に

応じて、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどの充填材などを配合することができる。

【0079】さらに本発明の難燃性樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤や熱安定剤、紫外線吸収剤（例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラמידおよびエチレンワックスなど）、着色防止剤（亜リン酸塩、次亜リン酸塩など）、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、および染料・顔料を含む着色剤（硫化カドミウム、フタロシアニン、酸化チタンなど）などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

【0080】また本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、(A)熱可塑性樹脂、(B)P-H結合を有する燐化合物およびその他の必要な添加剤を予備混合してまたはせずに押出機などに供給して、150℃～350℃の温度範囲において十分溶融混練することにより調製される。この場合例えば“ユニメルト”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダタイプの混練機などを用いることができ、特にアスペクト比をコントロールすることから、スクリューにニーディングエレメントを数個挿入あるいは未挿入にすることにより使用することが好ましい。

【0081】本発明の熱可塑性樹脂組成物は難燃性だけでなく、機械特性、耐熱性、さらに成形加工性にも優れ、溶融成形可能であるため押出成形、射出成形、プレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを持った成形品に成形し使用することができる。さらに難燃性を活かして電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類など種々の用途に用いることができる。

【0082】例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリアッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライ

ヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインターテクノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースベーター、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインベラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、パソコン、プリンター、ディスプレイ、CRTディスプレイ、ファックス、コピー、ワープロ、ノートパソコン、携帯電話、PHS、DVDドライブ、PDドライブ、フロッピーディスクドライブなどの記憶装置のハウジング、シャーシ、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品、その他各種用途に有用である。

【0083】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、実施例中の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を示し、単位「」はインチ（1インチ=2.54cm）を意味する。

【0084】参考例1 (A1) グラフト共重合体の調製

以下にグラフト共重合体の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加え4時間還流した。この溶液を8000rpm（遠心力10,000G（約10

0×103 m/s²)) 30分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を70℃で5時間減圧乾燥し、重量(n)を測定した。

$$\{0085\} \text{ グラフト率} = [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \times 100$$

ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

【0086】ポリブタジエンラテックス(平均ゴム粒子径0.3μm、ゲル含率85%)60部(固形分換算)の存在下でスチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物40部を加えて乳化重合した。得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体<A-1>を調製した。

【0087】得られたグラフト共重合体<A-1>はグラフト率が36%であった。このグラフト共重合体<A-1>は、スチレン構造単位70%およびアクリロニトリル30%からなる非グラフト性の共重合体を18.1%含有するものであった。またN、N-ジメチルホルムアミド可溶分の極限粘度が0.48dl/gであった。

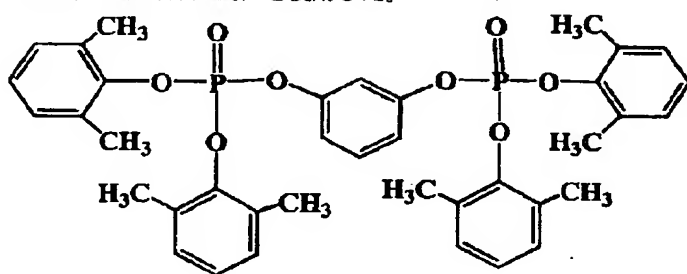
【0088】参考例2 <A-2>ビニル系共重合体の調製

スチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物を懸濁重合してビニル系共重合体<A-2>を調製した。得られたビニル系共重合体<A-2>はN、N-ジメチルホルムアミド可溶分の極限粘度が0.73であった。

【0089】参考例3

<A-3>変性ポリフェニレンオキシドである"ノリル115"(日本ジーイープラスチック(株)製)を使用した。

【0090】<A-4>ポリスチレンである"スタイロン666"(旭化成工業(株)製)を使用した。



参考例8 (F) ラジカル発生剤

<F-1>2, 3-ジフェニル-2, 3-ジメチルブタンである"ノフマーBC"(日本油脂(株)製)を使用した(1分半減期温度: 330℃)。

【0099】実施例1~21、比較例1~21

参考例で調製した(A)熱可塑性樹脂、(B)P-H結合を有する燐化合物、(C)フェノール系樹脂およびその他の添加剤を表1~4に示した配合比で混合し、ベント付き30mmφ2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM

*【0091】<A-5>ポリカーボネートである"ユーピロンS3000"(三菱エンジニアプラスチック(株)製)を50重量%とABSである"トヨラックT-100"(東レ(株)製)を50重量%とをベント付き30mmφ2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、280℃溶融混練、押出しを行い、ペレット状のポリカーボネート/ABS(50/50)アロイを製造した。

【0092】<A-6>ポリブチレンテレフタレートである"東レPBT1100S"(東レ(株)製)を使用した。

【0093】<A-7>ポリアミド6である"アミランCM1010"(東レ(株)製)を使用した。

【0094】参考例4 (B) P-H結合を有する燐化合物

<B-1>前記式(2)の燐化合物"HCA"(三光化学(株)製)を使用した。

<B-2>ジフェニルホスファイト(試薬)を使用した。

【0095】参考例5 (C) フェノール系樹脂
<C-1>非熱反応性であり、数平均分子量が700のフェノールノボラック樹脂であるPR53195(住友デュレズ(株)製)を使用した。

【0096】参考例6 (D) フッ素系樹脂

<D-1>ポリテトラフルオロエチレンであるポリフロンF201(ダイキン工業(株)製)を使用した。

【0097】参考例7 (E) 芳香族ホスフェート

<E-1>下記式(6)で表される芳香族ビスホスフェートPX-200(大八化学(株)製)を使用した。

【0098】

【化12】

(6)

-30)を使用し、溶融混練、押出しを行うことによって、ペレット状のポリマを製造した。次いで射出成形機(住友重機社製、プロマット40/25)により、射出圧を下限圧+1MPaでそれぞれの試験片を成形し、次の条件で物性を測定した。

【0100】(1)難燃性: 射出成形により得た1/16"厚み難燃性評価用試験片についてUL94に定められている評価基準に従い、5本の試験片について難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>

HBの順に低下する。

【0101】(2)機械特性：射出成形により得たダンベル試験片についてASTM D-638に従い引張降伏強度を測定した。

【0102】(3)アイゾット衝撃強さ：ASTM D 256-56Aに従い耐衝撃性を評価した。

【0103】(4)荷重たわみ温度：ASTM D648 (荷重：1.82MPa)に従い耐熱性を評価した。

【0104】(5)流動性：メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、表中に示した温度および荷重条件での10分間流出量MI値（g/10分）を測定した。このMI値が大きいほど流動性に優れることを示す。

【0105】各サンプルの難燃性、機械特性、耐衝撃性、耐熱性、流動性の測定結果を表1～8にまとめて示す。

【0106】

【表1】

20

30

40

	(A)難燃性樹脂 ABS		(B)P-H結合を 有する燐化合物		(C)フェノール系 樹脂	(D)アクリル系 樹脂	(E)芳香族 化合物	(F)生剤	難燃性		機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性	
	重量部	A-2)	種類	重量部	C-1)	重量部	D-1)	重量部	E-1)	判定	UL-94 1/16"	引張強度 MPa	Izod衝撃値 J/m	荷重たわみ温度 ℃	220℃, 5kg 荷重 g/10分
実施例1	30	70	B-1	20	10					V-0	28	43	115	83	10.5
実施例2	30	70	B-2	20	15					V-0	40	42	102	82	12.8
実施例3	30	70	B-1	20	10	0.2				V-0	19	43	114	83	10.1
実施例4	30	70	B-1	15	10	0.2	10			V-0	14	42	110	80	14.9
実施例5	30	70	B-1	15	5	0.2	10	0.5		V-0	10	42	118	81	17.8
比較例1	30	70	B-1	30						V-2	58	42	95	77	10.3
比較例2	30	70			20					HB	>150	40	100	80	9.5
比較例3	30	70								V-2	81	42	115	70	19.8
比較例4	30	70			20					V-2	42	38	88	67	19.9
比較例5	30	70		2	10	0.2				HB	>150	42	94	70	19.2

実施例1～5、比較例1～5の測定結果より、ABS樹脂にP-H結合を有する燐化合物およびフェノール系樹脂を本発明の範囲内の使用量で併用添加することによ

り、難燃性が向上し、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性

が良好な樹脂組成物が得られることがわかる。

【0107】さらにフッ素系樹脂を添加することにより、燃焼時のドリップを抑制した高度な難燃性付与が可能となる。

【0108】また芳香族ホスフェートを併用すると燃焼時間が短縮され、さらに難燃性が向上するとともに、流動性が向上することがわかる。

【0109】さらに、ラジカル発生剤を併用することにより、燃焼時間の短縮が可能になる。

【0110】一方、ABS樹脂にP-H結合を有する燐化合物のみを添加した場合（比較例1）、フェノール系樹脂のみを添加した場合（比較例2）、P-H結合を有さない芳香族ホスフェートのみを添加した場合（比較例3）、および芳香族ホスフェートとフェノール系樹脂だけを併用した場合（比較例4）は、十分な難燃性が得られないことがわかる。

【0111】

【表2】

20

30

40

	(A) 熱可塑性樹脂		(B) P-H結合を有する燐化合物	(C) 7z/1系樹脂	(D) 7z系樹脂	(E) 芳香族ホスフェート	(F) ラジカル発生剤	難燃性		機械特性	面燃性	難燃性	流動性
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	UL-94 1/16"	ドリフト本数	引張強度 MPa	7/16" 衝撃値 J/m	重量たわみ温度 °C	220°C 5kg 荷重 g/10分
実施例6	100		15	5				V-0	29	67	13	80	121
実施例7	100		10	5	0.2	10		V-0	18	67	12	78	159
比較例6	100		30					V-2	80	62	10	71	142
比較例7	100		2	5	0.2	30		HB	>150	60	10	64	189
実施例8		100	20	10				V-0	38	45	148	101	69
実施例9		100	20	5	0.2			V-0	29	44	155	103	61
実施例10		100	10	5	0.2	10	0.5	V-0	11	45	155	99	8.8
比較例8		100	30					V-2	58	42	145	93	6.8
比較例9		100	2	10		30		V-2	55	40	126	81	10.5
比較例10		100		10	0.2	30	0.5	HB	>150	40	123	80	10.2

【0112】

【表3】

	(A) 熱可塑性樹脂		(B) P-H結合を有する燐化合物	(C) 7,7'-ビス樹脂	(D) 7,7'-ビス樹脂	(E) 芳香族化合物	(F) 発生剤	難燃性			機械特性	耐衝撃性	耐熱性	流動性
	(A-4) 重量部	(A-5) 重量部	(B-1) 重量部	(C-1) 重量部	(D-1) 重量部	(E-1) 重量部	(F-1) 重量部	UL-94	1/16"	1/32" 本数				
実施例 11	100		15	5				判定	V-0	25	44	12	80	10.9
実施例 12	100		10	5	0.2	10		判定	V-0	15	44	12	79	13.0
比較例 11	100		30					判定	V-2	71	42	10	67	11.3
比較例 12	100		2	5	0.2	30		判定	HB	>150	40	10	60	17.2
実施例 13		100	20	10				判定	V-0	28	53	62	93	3.6
実施例 14		100	10	10	0.2			判定	V-0	20	53	64	94	3.1
実施例 15		100	10	5	0.2	10	0.5	判定	V-0	9	54	64	92	4.8
比較例 13		100	30					判定	V-2	81	52	60	87	4.3
比較例 14		100	2	10		30		判定	V-2	79	49	56	74	6.5
比較例 15		100		10	0.2	30	0.5	判定	HB	>150	49	54	74	6.4

実施例 5～21、比較例 5～21 の測定結果より、AS樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート/ABSアロイ、PBT、ナイロン6においてもP-H結合を有する燐化合物およびフェノール系樹脂を本発明の範囲内の使用量で併用添加することにより、難燃性が向上し、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られることがわかる。

【0113】さらにフッ素系樹脂を添加することにより、燃焼時のドリップを抑制した高度な難燃性付与が可能となる。

【0114】また芳香族ホスフェートを併用すると燃焼時間が短縮され、さらに難燃性が向上するとともに、流動性が向上することがわかる。

【0115】さらに、ラジカル発生剤を併用することにより、燃焼時間の短縮が可能になる。

【0116】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性を示す。

20

30

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.